

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 3031491 A1

- 21 Aktenzeichen:
22 Anmeldetag:
23 Offenlegungstag:

P 30 31 491.1
21. 8. 80
1. 4. 82

51 Int. Cl. 3:
C 08 L 67/02
C 08 K 5/10
C 08 J 3/20
C 08 J 5/00

71 Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

72 Erfinder:
Tacke, Peter, Dipl.-Chem. Dr.; Freitag, Dieter, Dipl.-Chem.
Dr., 4150 Krefeld, DE; Reinking, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 5632
Wermelskirchen, DE

DE 3031491 A1

54 Aromatische Polyester mit verbesserter Fließfähigkeit

DE 3031491 A1

- 1 -

Patentansprüche

(1) Mischungen enthaltend

- 5 A) 97 bis 99,99 Gew.-%, bezogen auf die Summe von A und B, thermoplastischer Polyester aus aromatischer Dihydroxiverbindungen und Iso- und oder Terephthalsäure, Kettenabbrechern und gegebenenfalls Verzweigungsmitteln, wobei bis zu 45 Mol-% der Estergruppen durch Carbonatgruppen ersetzt sein können, und
- 10 B) 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Summe von A und B, Fließhilfsmittel,
- dadurch gekennzeichnet, daß das Fließhilfsmittel Pentaerythrit-tetrastearat ist.
2. Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 98 bis 99,9 Gew.-% A und 0,1 bis 2 Gew.-% B enthalten.
- 15 3. Verfahren zur Herstellung der Mischungen nach Ansprüchen 1 - 2, dadurch gekennzeichnet, daß man A und B auf an sich bekannte Weise miteinander
- 20 mischt.
4. Verwendung der Mischungen nach Ansprüchen 1 - 2 zur Herstellung von Formkörpern.

21.08.80

3031491

2

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen Pv/k1-c

20. Aug. 1980

Aromatische Polyester mit verbesserter Fließfähigkeit

Die Erfindung betrifft thermoplastische aromatische Polyester, die zur Verbesserung der Fließfähigkeit in der Schmelze Pentaerythrit-tetrastearat enthalten.

- 5 Aromatische Polyester sind bekannt (W.M. Eareckson, J. Polym. Sci. XL, 399 - 406 (1959); André Conix, "Thermoplastic Polyesters from Bisphenols", Ind. Eng. Chem., Vol. 51, No. 2, 147 - 150, Febr. 1959; FR 1 177 517, US 3 351 624, DE-AS 1 445 385). Sie werden aufgrund ihrer ausgezeichneten Eigenschaften
10 überall dort eingesetzt, wo hohe Wärmeformbeständigkeit und Zähigkeit erwünscht sind.

- Obwohl die aromatischen Polyester die meisten Anforderungen erfüllen, die die Fachwelt an sie stellt, ist man daran interessiert, die Fließfähigkeit der
15 Schmelze noch zu verbessern. Zu diesem Zweck sind schon verschiedene Maßnahmen vorgeschlagen worden:

Einerseits hat man das Problem über die Legierung mit ABS-Harzen (JP-OS 73/25 053), Polyethylentere-

Le A 20 361

ORIGINAL INSPECTED

phthalat (DE-OS 23 33 017, JP-OS 74/23 844, US 39 46 091), Polyethylenhydroxibenzoat (JP-OS 75/5443, US 38 84 990), Polytetrafluorethylen (JP-OS 75/5444), Copolyestern aus Ethylenglykol, Terephthal- und p-Hydroxibenzoessäure (JP-OS 75/64 351), aliphatischen oder aromatischen Polyestern (JP-OS 75/96 652) und Polyamiden (DE-OS 26 46 728) zu lösen versucht, wobei dann allerdings nicht nur die Wärmeformbeständigkeit und die mechanischen Eigenschaften der erhaltenen Legierungen manche Wünsche offen ließen, sondern auch die Transparenz verloren ging.

Andererseits wurde auch schon vorgeschlagen, die Fließfähigkeit aromatischer Polyester durch Zusatz folgender niedermolekularer Hilfsmittel zu steigern: Trialkylphosphate (JP-OS 74/34 546), Diphenylsulfoxid (JP-OS 74/86 433), Ester aromatischer Phosphonsäuren (JP-OS 76/37 145) und Ester aromatischer Carbonsäuren (JP-OS 76/37 146). Wegen des hohen Dampfdrucks dieser Verbindungen muß man in Anbetracht der hohen Verarbeitungstemperaturen aromatischer Polyester mit Verdampfungsverlusten und gar mit Selbstentzündung dieser Fließhilfsmittel rechnen.

Gemäß JP-OS 74/129 747 werden Ester oder Partialester gesättigter aliphatischer C_{12} - C_{30} -Monocarbonsäuren und gesättigter aliphatischer $< C_{30}$ -Mono- oder Polyalkohole, z.B. Ethylenglykolmelissinat, als Entformungsmittel für aromatische Polyester eingesetzt. Wir haben nun gefunden, daß diese Entformungsmittel auch die Fließfähigkeit er-

21.08.80

3031491

4
- 2 -

höhen, daß jedoch überraschenderweise Pentaerythrit-tetrastearat die Zähigkeit und die Wärmeformbeständigkeit aromatischer Polyester wesentlich weniger beeinträchtigt als andere Ester.

5 Gegenstand der Erfindung sind Mischungen, enthaltend

A) 97 bis 99,99, vorzugsweise 98 bis 99,9, Gew.-%, bezogen auf die Summe von A und B, thermoplastischer Polyester aus aromatischen Dihydroxiverbindungen und Iso- und/oder Terephthalsäure, Kettenabbrechern und gegebenenfalls Verzweigungsmitteln, wobei bis zu 10 45 Mol-% der Estergruppen durch Carbonatgruppen ersetzt sein können, und

B) 0,01 bis 3, vorzugsweise 0,1 bis 2, Gew.-%, bezogen auf die Summe von A und B, Fließhilfsmittel,

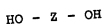
15 dadurch gekennzeichnet, daß das Fließhilfsmittel Pentaerythrit-tetrastearat ist.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Herstellung von thermoplastischen aromatischen Polyestern, dadurch gekennzeichnet, daß man A und B auf an sich bekannte 20 Weise miteinander mischt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung dieser Mischungen zur Herstellung von Formkörpern.

Die aromatischen Polyester A besitzen in der Regel relative Lösungsviskositäten von 1,18 bis 2,0, vorzugsweise von 1,2 bis 1,5 (gemessen mit einer Lösung von 0,5 g Substanz in 100 ml CH_2Cl_2 -Lösung bei 25°C).

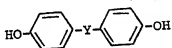
- 5 Bevorzugte Diphenole für die Herstellung der aromatischen Polyester sind Verbindungen der Formel



(I)

- 10 worin Z einen zweiwertigen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 - 30 C-Atomen bedeutet, wobei Z derart gebaut ist, daß die beiden OH-Gruppen direkt an je ein C-Atom eines aromatischen Systems gebunden sind.

Besonders bevorzugte Diphenole sind Verbindungen der Formel



(II)

- 15 in der

Y eine Einfachbindung, einen Alkylen- oder Alkylidenrest mit 1 - 7 C-Atomen, einen Cycloalkylen- oder Cycloalkylidenrest mit 5 - 12 C-Atomen, -O-, -S-, -S-, -SO₂-, oder -C- bedeutet,
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}$

- 20 sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Derivate, z.B.

Hydrochinon,
Resorcin,

Dihydroxidiphenyle,
 Bis-(hydroxyphenyl)-alkane,
 Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane,
 Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide,
 Bis-(hydroxyphenyl)-ether,
 Bis-(hydroxyphenyl)-ketone,
 Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide,
 Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und
dd '-Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole

- 10 sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen, insbesondere z.B. Bisphenol A = 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, Tetramethylbisphenol A, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-isobutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 4,4'-Dihydroxidiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxidiphenyl, 4,4'-Dihydroxidiphenylsulfon sowie deren di-
 15 und tetrahalogenierten Derivate. Besonders bevorzugt ist Bisphenol A. Es können auch beliebige Mischungen der vorgenannten Diphenole verwendet werden.

- Als Kettenabbrecher für die aromatischen Polyester, deren Fließfähigkeit erfindungsgemäß verbessert werden
 20 kann, werden vorzugsweise Phenol, Alkylphenole mit C_1 - C_{12} -Alkylgruppen, halogenierte Phenole, Hydroxidiphenyl, Naphthole, Chlorkohlensäureester aus solchen phenolischen Verbindungen und Chloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C_1 - C_{22} -Alkylgruppen und
 25 Halogenatome substituiert sein können, in Mengen von 0,1 bis 10 Mol-% (im Falle von Phenolen bezogen auf Diphenole, im Falle von Säurechloriden bezogen auf Säuredichloride) verwendet.

Als Verzweigungsmittel für die aromatischen Polyester, deren Fließfähigkeit erfindungsgemäß verbessert werden kann, lassen sich vorzugsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride oder 3- und höherwertige Phenole in Mengen von 0,01 bis 1 Mol-%, bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäurechloride bzw. auf eingesetzte Diphenole, verwenden.

Außerdem können die aromatischen Polyester bis zu 10 Mol-% Säureanhydrid-Gruppierungen (bezogen auf die Summe von Carbonester-, Carbonat- und Anhydrid-Gruppierungen) enthalten.

Verfahren zur Herstellung aromatischer Polyester sind bekannt: Sie können aus Diphenolen der Is- und/oder Terephthalsäure, Kettenabbrechern und gegebenenfalls Verzweigungsmitteln nach dem Umesterungsverfahren oder aus Diphenolen, Iso- und/oder Terephthalsäuredichloriden, Kettenabbrechern und gegebenenfalls Verzweigungsmitteln in der Schmelze, in Lösung oder nach dem Phasengrenzflächenverfahren hergestellt werden; vgl. V.V. Korshak und S.V. Vinogradova, "Polyesters", Pergamon Press, 1965.

Auch der teilweise Ersatz der Ester- durch Carbonatgruppen ist bekannt (G.S. Kolesnikow et. al., J. Polym. Sci. USSR, Vol.9, 1967, S. 1705 bis 1711; US 2 030 331, 3 169 121, 3 409 704, DE-OS 2 714 544, 2 758 030).

Le A 20 361

21.08.80

3031491

8

- 7 -

Die Einarbeitung des erfindungsgemäß zu verwendenden, in Pulverform vorliegenden Fließhilfsmittels in die aromatischen Polyester erfolgt z.B. durch Auftrudeln auf das Polyestergranulat, anschließende Homogenisierung im Extruder und erneute Granulierung.

Das Fließhilfsmittel kann den Polyestern auch während der Herstellung, beispielsweise vor der Eindampfung von deren Lösungen, zugesetzt werden.

Schließlich ist auch das Auftrudeln des pulverförmigen Fließhilfsmittels auf Granulat und dessen unmittelbare Verarbeitung zu Formkörpern möglich.

Der Zusatz des erfindungsgemäß zu verwendenden Fließhilfsmittels macht sich weder in der Transparenz noch in der Farbe nachteilig bemerkbar.

Die erfindungsgemäß mit Fließhilfsmittel ausgerüsteten aromatischen Polyester können Stabilisatoren, Entformungsmittel, Weichmacher und Füllstoffe, wie z.B. Glasfasern, Glaskugeln, Asbest- und Kohlenstofffasern, Kieselgur, Kaolin, Gesteinsmehl und Pigmente enthalten.

Sie können nach üblichen Verfahren in Spritzgießmaschinen zu Formkörpern oder in Extrudern zu Halbzeug verarbeitet werden.

21 08 80

3031491

9

- 8 -

Beispiele

In den nachfolgenden Beispielen gelangt folgender aromatischer Polyester zum Einsatz:

Polyester A (Iso-/Terephthalsäure 1:1 und Bisphenol-A)

- 5 aus 9,12 kg Bisphenol-A, 4,14 kg Iso- und 4,14 kg Terephthalsäuredichlorid sowie 0,15 kg Phenol

relative Viskosität $\eta_{rel} = 1,258$ (Ubbelohde-Viskosimeter,
Lösung von 0,5 g
Substanz in 100 ml
Dichlormethan-Lösung,
gemessen bei 25°C)

10

Kerbschlagzähigkeit $a_k = 20,2 \text{ kJ/m}^2$ (DIN 53 453)

Wärmeformbeständigkeit Vicat B = 190°C (DIN 53 460, Verfahren B)

- 15 Schmelzindex (MFI) = 36 g/10 Min. (DIN 53 735)
Chlorbenzol-Restgehalt = ca. 50 ppm

In den aromatischen Polyester A wurden in einem Doppelwellenextruder (Schneckendurchmesser 32 mm) bei ca. 310°C die in Tabelle 1 angegebene Ester eingearbeitet und aus den Gemischen Normprüfkörper nach dem Spritzgießverfahren hergestellt.

20

Tabelle 1: Als Fließhilfsmittel verwendete Ester

a) Pentaerythrit-tetrastearat, Schmelzpunkt 76°C

21.08.80

3031491

10

- 9 -

- b) Triglycerid der Palmitin-, Stearin- und Myristinsäure im Molverhältnis 1:1:0,1, Schmelzpunkt 48°C.

Die Mengenverhältnisse und die anhand der Prüfkörper bestimmten Eigenschaften der Formmassen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

5

Zur Beurteilung der Fließfähigkeit wurde der Schmelzindex (MFI) herangezogen.

11080

3031491

M
- 10 -

Tabelle 2: Zusammensetzung und Eigenschaften der Formmassen

Bei- spiel	Ester aus Tabelle 1 [Gew.-%]	MFI [g/10 Min.]	η_{rel}	a_k [KJ/m ²]	Wärmeformbestän- digkeit Vicat B [°C]
1	a 0,2	82	1,251	16,2	185
2	a 0,1	57	1,254	17,8	187
3	a 0,5	132	1,248	14,7	182
4	b 0,2	84	1,250	12,4	182
5	b 0,5	135	1,245	10,7	178

Vergleichs-
beispiele

Le A 20 361

ORIGINAL INSPECTED